

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1890-1891.

N° 3.

ÉTUDE
SUR LA
NEUTRALISATION DES ACIDES ET DES BASES

PAR LA
MÉTHODE DES CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme supérieur de Pharmacien de 1^{re} classe.

Présentée et soutenue, le 4 juillet 1891,

PAR

BERTHELOT PAUL-ALFRED-DANIEL,

Né à Paris, le 8 novembre 1865,
Docteur ès sciences, Pharmacien de 1^{re} classe.

JURY : { MM. LE ROUX, *Président.*
JUNGFLEISCH, *Professeur.*
VILLIERS, *Agrégé.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554032_0035

ÉTUDE

SUR LA

NEUTRALISATION DES ACIDES ET DES BASES

PAR LA

MÉTHODE DES CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme supérieur de Pharmacien de 1^{re} classe.

Présentée et soutenue, le 4 juillet 1891,

PAR

BERTHELOT, PAUL-ALFRED-DANIEL,

Né à Paris, le 8 novembre 1865,

Docteur ès sciences, Pharmacien de 1^{re} classe.

JURY : { MM. LE ROUX, *Président*.
JUNGFLEISCH, *Professeur*.
VILLIERS, *Agrégé*.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

ADMINISTRATION.

MM. G. PLANCHON, Directeur, ✱, 🌿 I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✱, 🌿 I.
F. MADOULÉ, Secrétaire, 🌿 I.

PROFESSEURS.

MM. A. MILNE-EDWARDS, Membre de l'Institut, O ✱, 🌿 I....	Zoologie.
PLANCHON, ✱, 🌿 I.....	Matière médicale.
RICHE, O ✱, 🌿 I.....	Chimie minérale.
JUNGFLEISCH, ✱, 🌿 I.....	Chimie organique.
LE ROUX, ✱, 🌿 I.....	Physique.
BOURGOIN, ✱, 🌿 I.....	Pharmacie galénique.
BOUCHARDAT, 🌿 I.....	Hydrologie et Minéralogie.
MARCHAND, 🌿 I.....	Cryptogamie.
PRUNIER, 🌿 I.....	Pharmacie chimique.
MOISSAN, ✱, Membre de l'Institut, 🌿 A.....	Toxicologie.
GUIGNARD, 🌿 I.....	Botanique.
VILLIERS-MORIAMÉ, 🌿 A, Agrégé, chargé de cours....	Chimie analytique. (<i>Cours complémentaire.</i>)

Directeur et Professeur honoraire : M. CHATIN, Membre de l'Institut, O ✱, 🌿 I.
Professeur honoraire : M. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O ✱, 🌿 I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. BEAUREGARD, 🌿 I.	MM. BOUVIER, 🌿 A.
VILLIERS-MORIAMÉ, 🌿 A.	BOURQUELOT, 🌿 A.
LEIDIÉ, 🌿 A.	BÉHAL.
GAUTIER.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. OUVRARD : 1 ^{re} année.....	Chimie.
LEXTREIT, 🌿 A : 2 ^e année.....	Chimie.
RADAI : 3 ^e année.....	Micrographie.
QUESNEVILLE, 🌿 A. : 2 ^e année.....	Physique.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX, 🌿 A.

ÉTUDE
SUR LA
NEUTRALISATION DES ACIDES
ET DES BASES
PAR LA
MÉTHODE DES CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES.

PREMIÈRE PARTIE.

EXPOSÉ DE LA MÉTHODE.

Dans un Travail antérieur, j'ai appliqué la méthode des conductibilités électriques à l'étude de la neutralisation des principaux acides organiques et aux problèmes de Mécanique chimique qui s'y rattachent ⁽¹⁾. J'ai opéré sur des acides variés : acides forts et acides faibles, acides monobasiques et acides polybasiques, acides à fonction simple et acides à fonction complexe ; mais je n'ai employé, pour les neutraliser, que des bases fortes : potasse ou soude.

Je me propose aujourd'hui de généraliser les résultats que j'avais obtenus, en opérant non plus seulement avec la potasse, mais avec une base moins forte : l'ammoniaque, et une base encore plus faible, l'aniline. J'étudierai la neutralisation de chacune de ces bases successivement par l'acide chlorhydrique, acide fort ; par l'acide acétique, acide faible, et par le phénol, corps dont la fonction alcoolique est analogue à la fonction acide, mais beaucoup

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXIII, p. 5 ; 1891.

plus faible. J'examinerai enfin leur neutralisation au moyen de corps à fonction mixte, à la fois acides et phénols, et offrant l'isomérisie caractéristique de la série aromatique, les acides oxybenzoïques.

La méthode employée consiste à ajouter à l'un des corps des quantités régulièrement croissantes de l'autre et à mesurer les conductibilités de ces mélanges en proportions variables. Les solutions étant faites au même titre, les liqueurs contiennent d'abord un excès d'acide; au moment où les proportions sont égales, elles sont chimiquement neutres; ensuite elles contiennent un excès d'alcali.

La marche du phénomène peut être traduite aux yeux par une représentation graphique obtenue en portant en abscisses les conductibilités, en ordonnées les proportions relatives de l'un des corps, la base par exemple.

J'ai reconnu que l'aspect des courbes diffère suivant que l'on opère avec des acides forts ou des bases fortes, ou, au contraire, avec des acides faibles ou des bases faibles.

On sait, en effet, qu'il existe, entre la conductibilité électrique et la force chimique des acides et des bases un certain parallélisme, qui permet de séparer les électrolytes en deux groupes.

Le premier groupe comprend les acides forts et les bases fortes, ainsi que tous les sels neutres. Ces corps sont bons conducteurs, même en solutions concentrées, et leur conductibilité moléculaire varie peu avec la dilution.

Le second groupe comprend les acides faibles (presque tous les acides organiques) et les bases faibles. Ces corps conduisent fort mal en solutions concentrées; mais leur conductibilité moléculaire varie très rapidement avec la dilution, et, en solutions très diluées, ils finissent par conduire presque aussi bien que les électrolytes du premier groupe.

Considérons maintenant un mélange de deux électrolytes de même concentration moléculaire. Si ces deux électro-

lytes appartiennent au premier groupe, la conductibilité x du mélange se calcule par une simple règle de proportionnalité. Soit une première solution de v_1 litres contenant en tout n_1 molécules d'un corps A; soit c_1 sa conductibilité spécifique, μ_1 sa conductibilité moléculaire, c'est-à-dire le quotient de sa conductibilité spécifique par le nombre de molécules contenues dans 1^{lit} de liqueur; soient v_2 , n_2 , c_2 , μ_2 les quantités correspondantes relatives à un second corps B

$$(1) \quad x = \frac{v_1 c_1 + v_2 c_2}{v_1 + v_2} = \frac{n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2}{v_1 + v_2}.$$

Il résulte immédiatement de là que, si l'on a recours à la représentation graphique proposée plus haut, le phénomène est représenté par une ligne droite.

Au contraire, si l'on mélange soit un électrolyte du premier groupe avec un électrolyte du second groupe, soit deux électrolytes du second groupe, la conductibilité ne peut plus se calculer aussi simplement. Pour faire le calcul on s'appuie sur les considérations suivantes, dues à MM. Bouty et Arrhenius et que j'ai développées ailleurs⁽¹⁾.

L'expérience prouve que la conductibilité moléculaire ne croît pas indéfiniment avec la dilution, mais tend vers une limite que je désignerai par μ_∞ . Le rapport entre la conductibilité actuelle μ d'une liqueur à titre donné et cette limite μ_∞ représente le nombre de molécules électrolytiques (ou d'ions dissociés) par unité de volume. Ceci étant posé, pour appliquer la formule (1), il faut ramener les solutions A et B à renfermer le même nombre de molécules électrolytiques par litre. On y parvient en supposant que l'on enlève une partie de l'eau dans laquelle

(1) J'ai exposé le détail de ces considérations et des calculs auxquels elles conduisent dans mon Mémoire *Sur les conductibilités électriques des acides organiques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXIII, p. 13).

est dissous le corps B pour l'ajouter à celle dans laquelle est dissous le corps A; par suite de cette opération, le corps A se trouve plus dilué : il occupe un volume $v'_1 > v_1$; sa conductibilité moléculaire a augmenté : elle est devenue $\mu'_1 > \mu_1$. Le corps B se trouve plus concentré : il occupe un volume $v'_2 < v_2$; sa conductibilité moléculaire a diminué : elle est devenue $\mu'_2 < \mu_2$, et la conductibilité du mélange est

$$(2) \quad x' = \frac{n_1 \mu'_1 + n_2 \mu'_2}{v'_1 + v'_2},$$

la somme $v'_1 + v'_2$ étant égale à $v_1 + v_2$.

On remarquera d'ailleurs qu'il n'y a pas là en réalité deux formules distinctes. La formule (2) est la formule générale. La formule (1) n'en est qu'un cas particulier, applicable aux corps dont la conductibilité varie peu avec la dilution, et remarquable par sa grande simplicité et son importance pratique.

Si l'on figure graphiquement les résultats obtenus avec la formule (2), le phénomène n'est plus représenté par une droite, mais par une courbe. On trouvera plus loin de nombreux exemples de telles courbes, qui caractérisent par conséquent la force relative des acides et des bases.

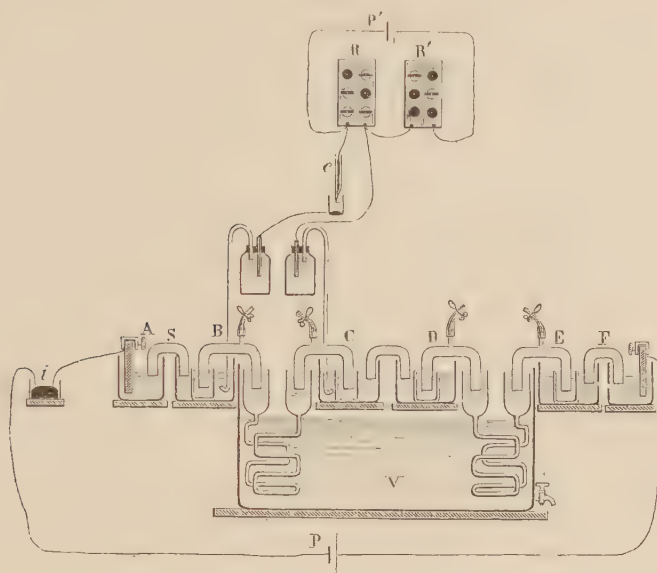
Dans tous les cas, on peut calculer la valeur théorique de la conductibilité d'un mélange, dans l'hypothèse où il n'y aurait pas action chimique. On mesure la conductibilité réelle. Toute différence entre ces deux nombres est l'indice d'une réaction.

Les mesures ont été exécutées par la méthode électrométrique, proposée par M. Lippmann et fondée sur l'emploi combiné des électrodes impolarisables et de l'électromètre capillaire. Cette méthode, très sensible et très sûre, est la seule qui supprime complètement la polarisation; c'est la meilleure que l'on ait pour mesurer les résistances liquides. Les dispositifs employés sont ceux qu'a imaginés

M. Bouty. Ils permettent des mesures régulières et rapides : aussi les décrirai-je en quelques mots.

Sur le circuit d'une pile P (*fig. 1*) à courant constant (circuit primaire), on intercale la résistance BC inconnue,

Fig. 1.



ainsi qu'une résistance connue DE à laquelle on compare la précédente.

Soient e la différence de potentiel aux points B et C , r la résistance interposée, i l'intensité du courant,

$$e = ir.$$

De même, entre D et E ,

$$e' = ir',$$

d'où

$$\frac{r}{r'} = \frac{e}{e'}.$$

Il suffit de comparer les différences de potentiel e et e' .

Cette mesure se fait pour chacune d'elles en lui opposant une différence de potentiel connue, que l'on fait varier jusqu'à ce qu'elle lui soit égale, l'égalité se reconnaissant à l'électromètre.

Pour avoir une différence de potentiel variable à volonté et connue à chaque instant, M. Bouty a imaginé de faire passer le courant d'une pile P' (circuit secondaire) à travers deux boîtes de résistance R et R' de 10 000 ohms chacune. Aux extrémités de R s'attachent les fils de la dérivation opposée à la dérivation BC des flacons électrodes. Un électromètre e est placé sur le trajet. Supposons toutes les clefs de la boîte R fermées, toutes celles de la boîte R' ouvertes. La résistance comprise entre les deux points de dérivation est nulle et, par suite, la différence de potentiel opposée à celle des points B et C est nulle aussi. Enlevons une clef, soit la clef 500, de la boîte R, et portons-la dans le trou correspondant de la boîte R'; la résistance du circuit P' ne sera pas changée : elle sera toujours égale à 10 000 ohms; mais nous aurons introduit, entre les points de dérivation, une différence de potentiel $\frac{500}{10000}$ ou $\frac{1}{20}$ de la force électromotrice de la pile. En déplaçant ainsi les clefs, on ramène l'électromètre au zéro. La différence de potentiel introduite représente un nombre de $\frac{1}{10000}$ de Daniell qu'on lit directement sur la boîte. Tel est le principe de la mesure.

Les deux piles P et P' sont des éléments Daniell de grand modèle. Dans mes expériences, j'employais un élément pour chaque circuit; il est clair qu'on peut, à volonté, en augmenter le nombre. Je me suis servi d'un électromètre grand modèle, sensible à $\frac{1}{20000}$ de volt; la hauteur de la colonne de mercure était de 50^{cm}.

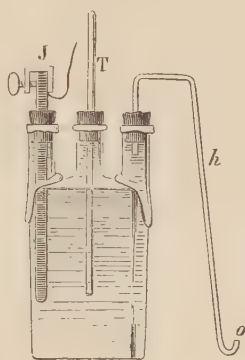
Le courant de la pile P est introduit par une lame de zinc amalgamé dans un bocal A rempli de sulfate de zinc et communiquant, par un siphon gros et court, avec un autre bocal B rempli de sulfate de zinc. Les divers bocaux

C, D, E, F sont remplis du même liquide à la même concentration. Dans les bouches B et C plongent deux vases poreux, remplis de la dissolution dont on veut mesurer la résistance. Ces vases poreux communiquent par des siphons gros et courts qu'on remplit par aspiration, avec un tube de diamètre étroit et contourné un grand nombre de fois sur lui-même, de manière à avoir une grande longueur. Ce tube contourné est plongé dans un vase V rempli d'eau. Entre les points D et E est interposé un second tube recourbé contenant la résistance liquide qui sert de comparaison : c'était, dans mes expériences, une dissolution de chlorure de potassium à $\frac{1}{100}$ d'équivalent par litre.

Toutes les parties du circuit sont isolées au moyen de gâteaux de paraffine. Un interrupteur i est placé sur le circuit primaire.

Les différences de potentiel sont prises aux points B et C au moyen de flacons électrodes de M. Bouty. Ces

Fig. 3.



flacons remplis de sulfate de zinc ont trois tubulures. Par l'une passe un cylindre de zinc amalgamé J; par la seconde un tube à dégagement h_0 rempli du même liquide, que l'on plonge dans l'un des bouches et qui détermine le point du circuit principal où se fait la prise de potentiel ;

par la troisième, un piston plongeur en verre T qui facilite le remplissage exact.

Avant de procéder aux expériences, on s'assure qu'il n'existe aucune différence de potentiel accidentelle entre les flacons électrodes. Pour cela, on place ceux-ci côte à côte, de manière à prendre le potentiel en un même point du circuit, et on leur oppose une force électromotrice nulle : l'électromètre doit rester au zéro. Si la différence de potentiel est très petite, on peut se borner à la compenser et à retrancher le nombre obtenu de celui qu'on observera dans l'expérience ; si non on la fait disparaître en nettoyant les zincs ou en changeant le liquide des flacons.

D'une manière générale, pour que les expériences marchent régulièrement, il est nécessaire d'établir soigneusement les contacts des parties métalliques et d'assurer l'isolement parfait de toutes les parties du circuit, vases et fils.

Pour faire une mesure, on établit le courant, on porte les flacons électrodes en B et C, et on mesure e ; on interrompt le courant : on porte les flacons en D et E et l'on mesure e' ; puis on les ramène en B et C et l'on obtient une valeur e_1 qui ne doit pas différer sensiblement de e . Le rapport $\frac{e}{e'}$ donne la valeur de la résistance $\frac{r}{r'}$, ou inversement $\frac{e'}{e}$ donne la conductibilité $\frac{r'}{r}$.

Une nouvelle mesure, répétée en remplissant les deux siphons et le vase poreux du même liquide, donne la constante $\frac{r_1}{r'_1}$ du premier tube contourné par rapport au second. Toutes les résistances $\frac{r}{r'}$ doivent être divisées par cette constante, dont il est facile de connaître la valeur à moins de $\frac{1}{1000}$.

On peut se demander si le sulfate de zinc ne pénètre pas à travers les vases poreux dans les liquides étudiés. Pour se rendre compte de la perturbation qui peut en ré-

sulter, on remarque que la résistance qu'on mesure se compose : 1° de la résistance de la portion liquide comprise entre l'orifice *o* du flacon et le siphon ; 2° de la résistance du siphon ; 3° de celle du tube contourné. Les deux premières sont presque négligeables en présence de la troisième. Or, le siphon une fois rempli, tout le système liquide est immobile ; il en résulte que le sulfate de zinc qui pénètre à travers le vase poreux ne peut arriver au tube contourné qu'en remontant à travers le siphon, c'est-à-dire par une action de diffusion extrêmement lente. En fait, il est facile de s'assurer que, au bout de plus de dix heures, la résistance à mesurer n'est pas altérée d'une manière sensible. Aussi peut-on garder pendant toute une série d'expériences la même dissolution étalon du chlorure de potassium dans le tube DE.

Avant chaque expérience, on lave les vases poreux, les siphons et le tube contourné avec le liquide sur lequel on opère. Je me sers, à cet effet, d'une poire en caoutchouc à laquelle est adapté un bouchon de caoutchouc qui s'ajuste exactement sur l'entonnoir du tube contourné et permet d'y produire à volonté une pression ou une aspiration.

Les solutions dont je me suis servi ont été faites par pesées ou titrées au moyen du tournesol, à l'aide d'eau de baryte diluée et d'acide sulfurique. J'ai fait des solutions mères à $\frac{1}{2}$ équivalent par litre, toutes les fois que la solubilité des corps l'a permis. Les solutions les plus diluées ont été faites au moyen des précédentes, à l'aide de pipettes ou de vases gradués. Les pressions ou aspirations, dans les pipettes, étaient produites avec une poire en caoutchouc. Les solutions diluées ont toujours été employées le jour même où elles étaient faites. Les nombres donnés sont la moyenne de deux séries au moins d'expériences concordantes à $\frac{1}{200}$, et exécutées à plusieurs jours de distance.

L'unité de conductibilité choisie est la conductibilité d'une solution de chlorure de potassium à $\frac{1}{100}$ d'équivalent

par litre; la température de toutes les expériences est de 14°.

Les solutions acides ou alcalines, dont j'ai examiné les mélanges en proportions variables, étaient à $\frac{1}{100}$ d'équivalent par litre; le sel chimiquement neutre, qui résultait de leur mélange en quantités égales, était donc à $\frac{1}{200}$ d'équivalent par litre.

DEUXIÈME PARTIE.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

CHAPITRE I.

SELS DE POTASSE.

J'exposerai d'abord la neutralisation d'une base forte, la potasse, par un acide fort, l'acide chlorhydrique; puis par un acide organique plus faible, l'acide acétique, et enfin par le phénol, qui joue le rôle d'alcool et d'acide faible.

Puis j'examinerai l'action d'une base plus faible, l'ammoniaque, sur ces trois mêmes acides.

Et je terminerai par l'action d'une base très faible, l'aniline, toujours sur ces mêmes acides.

Je donnerai successivement, dans chacune de ces monographies : les conductibilités de la base libre; les conductibilités de l'acide libre; les conductibilités du sel neutre résultant de leur neutralisation; et enfin les conductibilités des mélanges en diverses proportions de l'acide et de la base.

Je représente par v le volume de liqueur exprimé en litres, dans lequel est dissoute une molécule du corps, par c la conductibilité spécifique correspondante, par μ la conductibilité moléculaire qui est égale à cv .

Je rappelle que l'unité de conductibilité adoptée est

celle du chlorure de potassium à $\frac{1}{100}$ équivalent par litre et à la température de 14° .

I. — *Neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse.*

La potasse est le type des bases fortes, l'acide chlorhydrique le type des acides forts. Leurs conductibilités ont déjà été mesurées par divers observateurs. Comme terme de comparaison précis avec mes propres expériences, j'ai cru utile de reprendre ces mesures. Voici mes nombres :

Potasse.

v .	c .	μ .
10.....	17,210	172,1
20.....	8,740	174,8
50.....	3,560	178,0
100.....	1,800	180,0
150.....	1,205	180,7
200.....	0,905	181,0
500.....	0,366	183,0
1000.....	0,184	184,0

Acide chlorhydrique.

v .	c .	μ .
20.....	14,710	294,2
50.....	6,002	300,1
100.....	3,038	303,8
200.....	1,540	308,0
500.....	0,626	313,0
1000.....	0,317	317,0

La potasse et l'acide chlorhydrique conduisent bien l'électricité, même en solutions concentrées, et leur conductibilité moléculaire augmente peu avec la dilution.

La neutralisation de la potasse par l'acide chlorhydrique donne naissance au chlorure de potassium, dont voici les conductibilités :

Chlorure de potassium.

φ .	c .	μ .
10.....	9,252	92,5
20.....	4,735	94,7
50.....	1,964	98,2
100.....	1,000	100,0
200.....	0,511	102,2
500.....	0,211	105,5
1000.....	0,107	107,0

Voici maintenant les conductibilités des mélanges de potasse et d'acide chlorhydrique :

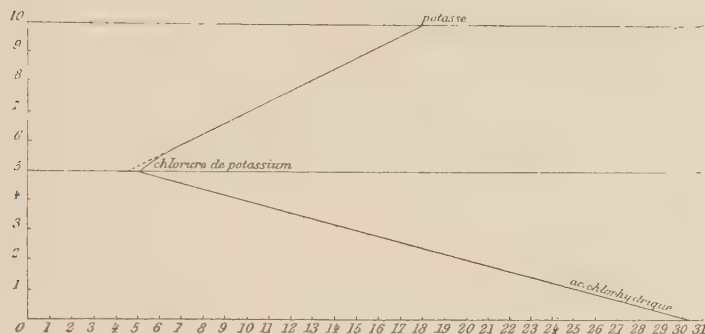
Acide chlorhydrique. $\frac{1}{100}$ d'équiv.	Potasse. $\frac{1}{100}$ d'équiv.	Observé.	Calculé.
0,0	1,0	1,800	»
0,2	0,8	1,266	1,264
0,3	0,7	0,993	0,997
0,4	0,6	0,728	0,728
0,5	0,5	0,511	sel neutre.
0,6	0,4	1,015	1,016
0,7	0,3	1,516	1,522
0,8	0,2	2,025	2,027
0,9	0,1	2,530	2,532
1,0	0,0	3,038	»

Les liqueurs acides peuvent être regardées comme des mélanges d'acide et de sel neutre, c'est-à-dire de deux électrolytes du premier groupe; les liqueurs alcalines comme des mélanges de sel neutre et de potasse, c'est-à-dire encore de deux électrolytes du premier groupe. La courbe de neutralisation doit se composer théoriquement de deux lignes droites : la première, de $\gamma = 0$ à $\gamma = 0,5$, relative aux mélanges acides et déterminée par les conductibilités de l'acide chlorhydrique à $\frac{1}{100}$ d'équivalent et du chlorure de potassium à $\frac{1}{200}$ d'équivalent; la seconde de $\gamma = 0,5$ à $\gamma = 1$, relative aux mélanges alcalins et de-

terminée par les conductibilités du chlorure de potassium à $\frac{1}{200}$ d'équivalent et de la potasse à $\frac{1}{100}$ d'équivalent.

La courbe de neutralisation donnée par l'expérience (*fig. 3*) offre en effet cet aspect général. Les conductibi-

Fig. 3.



lités des mélanges acides viennent se placer exactement sur la droite qui passe par les points correspondant à l'acide et au sel neutre; ainsi qu'il résulte des chiffres donnés plus haut, il y a concordance entre les nombres observés et les nombres calculés. Les conductibilités des mélanges alcalins se placent toutes également sur une droite qui passe par le point correspondant à la potasse; mais cette droite prolongée ne couperait pas la droite $y = 0,5$ au point correspondant au chlorure de potassium ($x = 0,511$), mais bien un peu plus près de Oy , en un point dont l'abscisse est $x = 0,460$. C'est au moyen de ce nombre et de celui qui représente la conductibilité de la potasse (1,800) qu'ont été calculés, dans le Tableau donné plus haut, les nombres relatifs aux mélanges alcalins. La droite qui répond aux mélanges acides s'infléchit donc légèrement au voisinage de $y = 0,5$ pour rejoindre le point correspondant au chlorure de potassium.

En d'autres termes, si au sel neutre on ajoute un léger

excès de potasse, la conductibilité observée est un peu inférieure à la conductibilité calculée; mais un plus grand excès de potasse n'exerce plus d'action nouvelle.

J'ai déjà signalé antérieurement le fait pour tous les sels neutres des acides organiques que j'ai étudiés.

Cette irrégularité, dont la cause n'est pas complètement éclaircie, est, dans tous les cas, faible et ne change pas l'aspect général de la courbe de neutralisation; seulement les deux portions de droite dont se compose celle-ci, au lieu de se couper directement sous un angle aigu, se raccordent par une portion légèrement courbe.

L'aspect général de la *fig.* 3 est caractéristique de la *neutralisation d'un acide fort par une base forte*.

II. — Neutralisation de la potasse par l'acide acétique.

J'ai donné, dans un travail précédent, les nombres relatifs à la neutralisation de la potasse par l'acide acétique ⁽¹⁾ : je les reproduis ci-dessous; la température est de 17°.

Acide acétique.

v.	c.	μ.
100	0,1161	11,61
200	0,0808	16,16
500	0,0504	25,20
1000	0,0350	35,00

L'acide acétique est un acide faible; sa conductibilité moléculaire est faible et augmente très vite quand on le dilue.

Acétate de potasse.

v.	c.	μ.
100	0,754	75,4
200	0,386	77,2
300	0,260	78,0
500	0,160	80,5
2000	0,0418	83,6

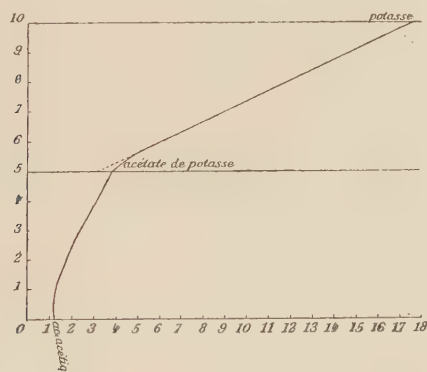
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXIII; 1891.

Acide acétique $\frac{1}{100}$ d'équiv.	Potasse $\frac{1}{100}$ d'équiv.	Observé.	Calculé.
0,000	1,000	1,780	»
0,250	0,750	1,048	1,051
0,333	0,667	0,809	0,850
0,500	0,500	0,386	»
0,667	0,333	0,263	0,265
0,750	0,250	0,206	0,207
1,000	0,000	0,116	»

De même que dans la neutralisation de l'acide chlorhydrique, les conductibilités observées se confondent avec les conductibilités calculées pour les liqueurs acides; pour les liqueurs alcalines, on observe également un écart lors de l'addition du premier excès de potasse au sel neutre; mais la seconde addition de potasse n'a plus d'effet propre.

La courbe de neutralisation se compose (*fig. 4*) de

Fig. 4.



deux parties : la première au-dessous de $y = 0,5$, relative aux mélanges acides. Ceux-ci peuvent être envisagés comme des mélanges d'acétate neutre et d'acide acétique, c'est-à-dire d'un électrolyte du premier groupe et d'un électrolyte du second. Les conductibilités ne se placent plus sur une droite, mais sur une courbe qui tourne sa convexité vers Oy .

La deuxième partie est relative aux liqueurs alcalines, qui représentent des mélanges de sel neutre et de potasse, c'est-à-dire de deux électrolytes du premier groupe. Elle offre donc le même aspect que dans le cas précédent (acide chlorhydrique et potasse), soit une petite portion courbe, puis une droite qui passe par le point correspondant à la potasse. L'aspect de la *fig. 4* est caractéristique de la *neutralisation d'un acide faible par une base forte*.

III. — Neutralisation de la potasse par le phénol.

L'addition du phénol augmente si peu la conductibilité de l'eau distillée que cet accroissement pourrait être attribué aux traces d'impuretés que contient le corps; en sorte que les solutions aqueuses du phénol ne paraissent pas devoir être regardées comme des électrolytes. Ce fait montre que la conductibilité électrique des acides ne saurait être prise, comme l'ont proposé certains chimistes, comme mesure absolue de l'affinité chimique. Les phénates, au contraire, ont une conductibilité voisine de celle des sels neutres; ce sont d'ailleurs des corps formés avec des dégagements de chaleur notables en dissolution même étendue et qui peuvent être isolés à l'état solide. De là l'intérêt des expériences suivantes.

Phénate de potasse.

φ .	c .	μ .
12.....	5,421	65,05
20.....	3,400	68,00
40.....	1,794	71,76
100.....	0,770	77,00
200.....	0,406	81,20
500.....	0,175	87,30
1000.....	0,092	92,00

Potasse.	Phénol.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	1,800	»
0,9	0,1	1,516	1,516
0,8	0,2	1,230	1,232
0,9	0,3	0,946	0,948
0,6	0,4	0,663	0,664
0,5	0,5	0,406	»
0,4	0,6	0,307	0,305
0,3	0,7	0,228	0,229
0,2	0,8	0,153	0,154
0,1	0,9	0,080	0,078
0,0	1,0	0,003	»

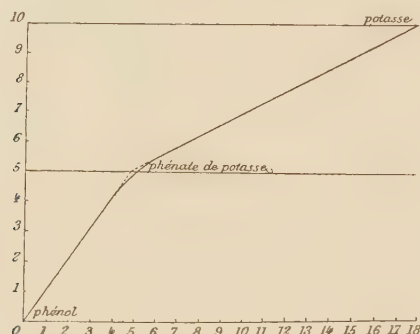
D'après ces observations, le phénol donne, par sa neutralisation avec la potasse une combinaison stable, comparable à celle des sels neutres de potasse des acides proprement dits. En effet : 1° la conductibilité du phénate de potasse est du même ordre que celle des sels neutres proprement dits; 2° elle varie d'une manière normale dans toute la série des dilutions étudiées; 3° enfin l'étude des mélanges montre que ni l'excès de potasse, ni l'excès de phénol n'ont d'action marquée sur le sel neutre. On ne trouve ici rien qui rappelle la recomposition progressive d'un corps en partie dissocié sous l'influence d'un excès croissant d'un de ses composants.

La courbe de neutralisation se compose (*fig. 5*) de deux droites : l'une au-dessous de $y = 0,5$, relative aux mélanges avec excès de phénol ; l'autre au-dessus de $y = 0,5$, relative aux mélanges avec excès de potasse.

Ces deux droites font entre elles un angle très obtus. Leurs directions prolongées se rencontreraient toutes deux sur la droite $y = 0,5$, en un même point ayant pour abscisse $x = 0,380$. Le phénate neutre, dont l'abscisse est $x = 0,412$, devant se trouver sur la courbe, on voit que les deux

droites dont celle-ci est composée se raccordent au voisinage de $\gamma = 0,5$ par une portion courbe.

Fig. 5.



En résumé, les combinaisons formées par la potasse, base forte, avec l'acide chlorhydrique, l'acide acétique et le phénol se comportent comme de véritables sels, sur lesquels l'eau n'exerce pas d'action décomposante notable.

CHAPITRE II.

SELS D'AMMONIAQUE.

On sait que l'ammoniaque présente, au point de vue de sa conductibilité, les mêmes différences vis-à-vis d'une base forte (potasse ou soude, par exemple), qu'un acide faible (acide acétique, par exemple) vis-à-vis d'un acide fort (acide chlorhydrique, par exemple).

Tandis que les conductibilités de l'acide chlorhydrique et de la potasse sont déjà considérables dans les solutions concentrées et n'augmentent que très lentement par la dilution, les conductibilités de l'acide acétique ou de l'ammoniaque sont très faibles dans les solutions concentrées et croissent rapidement par la dilution. L'accroissement de conductibilité dans le cas des acides faibles est repré-

senté par la formule

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_{\infty}}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\infty}}\right)^{\nu}} = k,$$

k étant une constante caractéristique de chaque acide. Cette formule convient également à l'ammoniaque comme le montrent les nombres suivants :

Ammoniaque.

ν .	c .	μ .	$1000k$.
10	0,261	2,61	0,0201
20	0,185	3,70	0,0204
50	0,115	5,75	0,0200
100	0,081	8,10	0,0200
500	0,035	17,50	0,0199
1000	0,024	24,00	0,0193

La valeur de k étant très petite, pour éviter les zéros, je l'ai multipliée par 1000. La valeur limite μ_{∞} qui m'a servi dans ce calcul a été prise égale à 185, c'est-à-dire à la valeur limite de la potasse.

Deux séries de mesures ont été publiées antérieurement sur la conductibilité de l'ammoniaque, l'une par M. Kohlrausch à la température de 18°, l'autre par M. Ostwald à 25°.

Voici quels sont les nombres de M. Kohlrausch (1), en prenant pour unité la conductibilité du chlorure de potassium à 0,01 équivalent par litre, et à la température de l'expérience.

μ	10	20	33,3	100	166,7	500	1000
ν	2,70	3,74	4,35	8,02	10,11	16,56	26,67
1000 k ..	0,0213	0,0204	0,0166	0,0193	0,0186	0,0173	0,0168

J'ai posé $\mu_{\infty} = 187$ d'après les nombres du même auteur sur la potasse.

(1) *Wied. Ann.*, t. XXVI, p. 161; 1885.

Voici les nombres de M. Ostwald (¹) :

ν	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ	2,28	3,23	4,64	6,60	9,43	13,48	19,51	28,05
1000 k ...	0,021	0,021	0,022	0,022	0,023	0,024	0,027	0,030

J'ai posé $\mu_{\infty} = 176,5$ d'après les nombres du même auteur sur la potasse.

On voit que ces deux séries, concordantes pour les solutions de concentration moyenne, divergent d'une manière notable pour les solutions diluées.

Cette divergence tient probablement à la pureté de l'eau distillée, qui se trouve prendre, dans ce cas, une certaine importance, par suite de la très faible conductibilité de l'ammoniaque. On s'en rendra compte, en remarquant qu'il suffirait de quelques centièmes d'acide pour neutraliser l'ammoniaque et tripler environ sa conductibilité. Les valeurs de k déduites des expériences de M. Ostwald présentent un écart de ce genre et croissent systématiquement avec la dilution. Cet auteur a d'ailleurs reconnu plus tard (²) que l'eau distillée dont il s'était servi à cette époque était assez impure et il a repris toutes les mesures qu'il avait exécutées sur les acides, mais il n'en a pas publié de nouvelles sur les bases.

Quant aux valeurs données par M. Kohlrausch, si elles paraissent au contraire baisser systématiquement, cela tient simplement à ce que ce physicien a retranché des conductibilités observées la conductibilité propre de l'eau distillée, correction qui n'est pas légitime (³). Si l'on ajoute aux nombres de M. Kohlrausch la conductibilité de l'eau distillée, soit 0,0014, on retrouve des valeurs presque identiques à celles que j'ai observées.

(¹) *Journal für prakt. Chem.*, t. XXXIII, p. 358; 1886.

(²) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. II, p. 280; 1888.

(³) Cf. sur ce point BOUTY, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XIV, p. 71; 1888, et D. BERTHELOT, *id.*, t. XXIII, p. 32; 1891.

I. — *Neutralisation de l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique.*

On a donné plus haut les conductibilités de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique.

Quant à celles du chlorhydrate d'ammoniaque, on sait qu'elles ne diffèrent pas d'une façon appréciable de celles du chlorure de potassium. Les expériences comparatives que j'ai faites à diversés dilutions montrent qu'il n'y a certainement pas un écart de $\frac{1}{200}$. Cette égalité entre les conductibilités des sels d'ammonium et de potassium se retrouve, au moins en solutions diluées, autant qu'on peut en juger d'après les expériences de M. Lenz, avec les autres acides forts, tels que les acides azotique ou sulfurique (¹).

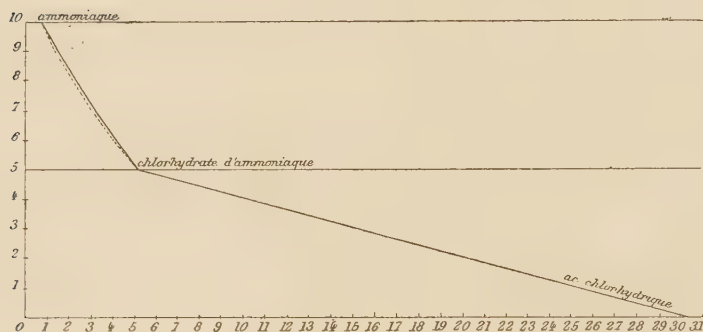
Ammoniaque.	Acide chlorhydrique.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	0,081	»
0,9	0,1	0,150	0,135
0,8	0,2	0,236	0,219
0,7	0,3	0,330	0,312
0,6	0,4	0,424	0,410
0,5	0,5	0,510	sel neutre.
0,4	0,6	1,018	1,016
0,3	0,7	1,525	1,522
0,2	0,8	2,023	2,027
0,0	1,0	3,038	»

La courbe de neutralisation (*fig. 6*) se compose de deux parties : la première relative aux mélanges acides de $y = 0$ à $y = 0,5$ est une droite déterminée par les conductibilités de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'ammonium ; ce derniersel ayant même conductibilité que le chlorure de potassium, cette droite ne diffère pas de celle qui correspond à la neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse.

(¹) LENZ, *Mém. de l'Acad. de Saint-Petersbourg*, 7^e série, t. XXVI, n° 3; 1878.

La seconde partie (mélanges alcalins) correspond aux mélanges d'un sel neutre (électrolyte du premier groupe) avec l'ammoniaque (électrolyte du second groupe). Elle

Fig. 6.



doit offrir théoriquement la même allure que celle qui correspond aux mélanges d'acétate de potasse avec l'acide acétique : c'est-à-dire une courbe tournant sa convexité vers OY (cette courbe est figurée en pointillé).

La courbe réelle est un peu différente; ici, comme dans le cas de la potasse, l'excès d'alcali paraît avoir une action: seulement l'alcali étant moins conducteur que le sel neutre, cette action se traduit, non par une diminution, mais par une élévation de la conductibilité réelle, par rapport à la conductibilité calculée.

Au lieu d'offrir simplement une convexité vers OY et d'être tout entière à gauche de la droite qui joint les conductibilités du sel neutre et de l'ammoniaque, la courbe présente, pour les premières quantités d'alcali ajoutées au sel neutre, une petite portion légèrement concave vers OY , et située à droite de la droite précédente; puis elle a un point d'inflexion, coupe cette droite et présente, à partir de ce point, sa convexité vers OY . Il y a donc de faibles différences entre les valeurs trouvées et les valeurs calculées,

différences imputables aux mêmes causes que les différences analogues observées lors de l'addition d'un excès de potasse à un sel neutre de potasse. D'ailleurs, quelles qu'en soient les causes, ces différences n'atteignent pas 20 unités ; elles ne sont pas à comparer, par conséquent, aux différences dues à une action chimique bien caractérisée : différences qu'on observera plus loin avec les acides oxybenzoïques et qui s'élèvent jusqu'à 140 unités.

L'aspect de la *fig. 6* est caractéristique de *la neutralisation d'un acide fort par une base faible*.

II. — Neutralisation de l'ammoniaque par l'acide acétique.

Les conductibilités de l'ammoniaque et de l'acide acétique ont été données plus haut. Voici celles de l'acétate d'ammoniaque :

Acétate d'ammoniaque.

v.	c.	μ.
4	15,070	60,3
20	3,455	69,1
50	1,445	72,2
200	0,380	76,0
1000	0,0808	80,8

Ces conductibilités étant inférieures à celles que j'avais trouvées autrefois sur des solutions diluées d'acétate de potasse à 17°, j'ai refait à 14° une série de déterminations sur ce dernier sel, aux mêmes dilutions que le précédent.

Acétate de potasse.

v.	c.	μ.
4	15,300	61,2
20	3,520	70,4
50	1,470	73,5
200	0,385	77,0
1000	0,0821	82,1

Ces déterminations concordent parfaitement avec mes mesures antérieures. Il en résulte qu'à toutes les dilutions observées la conductibilité de l'acétate de potasse l'emporte de $\frac{4}{50}$ environ sur celle de l'acétate d'ammoniaque.

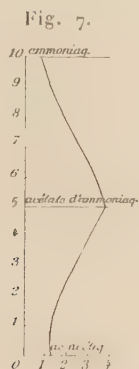
Le même écart en faveur des sels de potassium se retrouve d'ailleurs avec les autres acides organiques étudiés plus loin.

Voici les conductibilités des mélanges d'ammoniaque et d'acide acétique :

Ammoniaque.	Acide acétique.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	0,081	»
0,9	0,1	0,122	0,111
0,8	0,2	0,190	0,171
0,7	0,3	0,260	0,236
0,6	0,4	0,332	0,307
0,5	0,5	0,380	sel neutre
0,4	0,6	0,308	0,307
0,3	0,7	0,239	0,239
0,2	0,8	0,173	0,174
0,1	0,9	0,119	0,119
0,0	1,0	0,117	»

La première partie de la courbe (*fig. 7*) au-dessous de l'ordonnée $y = 0,5$ correspondant au sel neutre est relative aux liqueurs acides, qui peuvent être regardés comme des mélanges d'acétate d'ammoniaque et d'acide acétique. Elle est très analogue à la correspondante relative aux mélanges d'acétate de potasse et d'acide acétique. La seconde partie de la courbe, au-dessus de $y = 0,5$, est relative aux mélanges alcalins qui peuvent être envisagés comme des mélanges d'acétate neutre et d'ammoniaque. Elle présente les particularités qui ont été signalées plus haut pour les mélanges de chlorure de potassium et d'ammoniaque.

L'ensemble de la courbe composé de ces deux branches



(fig. 7) est caractéristique de la neutralisation d'un acide faible par une base faible.

III. — Neutralisation de l'ammoniaque par le phénol.

Le chlorhydrate d'ammoniaque a une conductibilité identique à celle du chlorure de potassium; l'acétate d'ammoniaque, une conductibilité un peu plus faible ($\frac{1}{50}$ environ) que celle de l'acétate de potasse.

Avec le phénol la différence entre le sel d'ammoniaque et celui de potasse devient extrêmement tranchée : le phénate d'ammoniaque a une conductibilité environ trois fois moindre que celle du phénate de potasse.

Phénate d'ammoniaque.

v .	c .	μ .
3.....	7,266	21,80
12.....	1,987	23,81
20.....	1,228	24,56
40.....	0,6315	25,26
100.....	0,2673	26,73
200.....	0,1470	29,4
333.....	0,0975	32,5
500.....	0,662	33,1
1000.....	0,0367	36,7

Le phénate d'ammoniaque ne subsiste pas à l'état stable en dissolution; mais il est décomposé en grande partie en phénol et ammoniaque.

1° Sa conductibilité n'est pas du même ordre que celle des sels neutres; elle est trois fois aussi faible que celle du phénate de potasse. Ce point mérite d'être signalé; toutes les combinaisons salines mesurées antérieurement, qu'elles aient ou non une réaction neutre au tournesol, sels alcalins ou sels métalliques, sels d'acides forts ou d'acides faibles, possèdent des conductibilités voisines. Le phénate d'ammoniaque fournit le type de combinaisons salines d'une autre espèce : combinaisons incomplètes, partiellement dissociées et dont les conductibilités sont beaucoup plus faibles.

2° Sa conductibilité ne varie pas d'une manière uniforme dans toute la série des dilutions observées. De $c=12$ à $c=100$ elle croît de trois unités, c'est-à-dire de 13 pour 100 de sa valeur initiale, et de $c=100$ à $c=1000$ de 10 unités, c'est-à-dire de 37 pour 100 de sa valeur initiale; tandis que la conductibilité du phénate de potasse de $c=12$ à $c=100$ croît de 11,5 unités, c'est-à-dire de 17 pour 100 de sa valeur initiale; et de $c=100$ à $c=1000$ elle croît de 16,5, c'est-à-dire de 21 pour 100 de sa valeur initiale.

La manière dont varie la conductibilité du phénate d'ammoniaque s'explique par la superposition de deux phénomènes. D'une part, la conductibilité moléculaire du sel augmente régulièrement avec la dilution; mais, d'autre part, le sel se dissocie en donnant du phénol et de l'ammoniaque. Or le phénol n'est pas conducteur, et l'ammoniaque, dans les solutions de concentration moyenne, conduit beaucoup moins bien qu'un sel neutre; l'effet de la dissociation est donc de retarder l'accroissement apparent de la conductibilité moléculaire μ . Dans les solutions très diluées, l'ammoniaque conduit mieux que le sel neutre; l'effet de

la dissociation est donc d'augmenter l'accroissement apparent de la conductibilité moléculaire.

La variation de μ est donc plus complexe que pour les sels neutres.

La représentation graphique faite en prenant comme abscisses μ , comme ordonnées $\sqrt[3]{v}$, montre en effet que, tandis que les courbes relatives aux sels neutres ont un aspect très régulier qui correspond à une loi de variation uniforme, les courbes relatives au phénate d'ammoniaque ou à l'acétate d'aniline présentent deux portions distinctes : elles sont d'abord plus inclinées sur Ox (pour $v=10, 20, 60$, etc.); puis elles changent progressivement d'allure et pour $v=200, 500, 1000$, etc., s'élèvent au contraire plus rapidement que les premières par rapport à Ox .

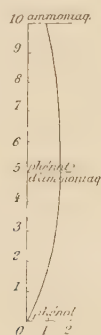
3° Enfin les nombres relatifs aux mélanges mettent bien cette dissociation en évidence.

Ammoniaque.	Phénol.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	0,081	»
0,9	0,1	0,107	0,066
0,8	0,2	0,123	0,080
0,7	0,3	0,139	0,104
0,6	0,4	0,145	0,120
0,5	0,5	0,147	»
0,4	0,6	0,139	0,117
0,3	0,7	0,126	0,088
0,2	0,8	0,104	0,058
0,1	0,9	0,067	0,029
0,0	1,0	0,003	»

Si l'on ajoute au phénol des quantités croissantes d'ammoniaque, la conductibilité des mélanges va en augmentant jusqu'à la neutralisation et diminue ensuite. Mais il n'y a pas, comme dans tous les cas précédents, changement brusque d'allure au moment de la neutralisation. Les deux parties de la courbe au-dessous et au-dessus de $y=0,5$ sont sur le prolongement l'une de l'autre (*fig. 8*); leur

ensemble offre une concavité régulière tournée vers Oy. Il est donc manifeste qu'il se forme une combinaison; mais cette combinaison n'est pas intégrale pour le mélange à équivalents égaux et elle tend à se compléter peu à peu

Fig. 8.



par l'addition d'excès croissants d'alcali ou d'acide. Par suite, on ne peut plus retrouver, comme dans le cas du phénate de potasse, les conductibilités des mélanges acides ou alcalins; chaque addition nouvelle de phénol ou d'alcali ayant un effet nouveau, les nombres calculés au moyen du phénate et de l'acide, ou du phénate et de l'alcali, sont toujours inférieurs aux nombres observés.

Ces résultats sont à rapprocher des observations thermiques relatives au phénate d'ammoniaque. Tandis qu'il existe une différence à peu près constante entre les chaleurs de neutralisation des sels de potasse et d'ammoniaque pour les acides analogues à l'acide acétique, cette différence s'exagère de plus en plus pour les acides faibles à sels ammoniacaux dissociés (¹).

(¹) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. II, p. 220 et seq.

CHAPITRE III.

SELS D'ANILINE.

I. — *Neutralisation de l'aniline par l'acide chlorhydrique.*

L'aniline est une base très faible ; on pourrait répéter, sur sa conductibilité, ce qui a été dit sur celle du phénol : elle est si petite, que les dissolutions aqueuses d'aniline ne sauraient guère être regardées comme des électrolytes.

Pourtant elle forme avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate d'aniline, qui se comporte à la manière des sels neutres proprement dits et subsiste à l'état stable en dissolution. C'est ce qui résulte des nombres suivants :

Chlorhydrate d'aniline.

ν .	c .	μ .
12	5,773	68,80
20	3,602	72,04
60	1,328	79,68
120	0,707	84,80
200	0,444	88,80
500	0,1925	96,25
1000	0,102	102,00

Aniline.	Acide chlorhydrique.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	0,004	»
0,9	0,1	0,080	0,080
0,8	0,2	0,155	0,155
0,7	0,3	0,231	0,231
0,6	0,4	0,307	0,307
0,5	0,5	0,444	sel neutre
0,4	0,6	0,914	0,916
0,3	0,7	1,446	1,446
0,2	0,8	1,977	1,975
0,1	0,9	2,509	2,511
0,0	1,0	3,040	»
B.			5

Si à l'aniline on ajoute des quantités croissantes d'acide chlorhydrique, la conductibilité augmente assez lentement, d'une manière linéaire, jusqu'au moment où est atteinte la neutralisation. Après quoi, elle croît de nouveau d'une manière linéaire, mais beaucoup plus rapidement.

Le phénomène de neutralisation peut être représenté par un système de deux droites : l'une au-dessous de $y = 0,5$, l'autre au-dessus, dont les directions font un angle très obtus. Ces droites, étant prolongées, coupent la ligne $y = 0,5$ en un même point, qui n'est pas celui qui correspond au chlorhydrate d'aniline ($x = 0,444$), mais qui se trouve un peu plus près de Oy ($x = 0,383$).

Le chlorhydrate d'aniline devant se trouver sur la courbe, il en résulte que les deux droites précédentes se raccordent par une portion intermédiaire courbe.

On voit que la neutralisation de l'acide chlorhydrique par l'aniline rappelle exactement celle de la potasse par le phénol. Seulement les rôles des électrolytes sont intervertis : la potasse, base forte, est remplacée par l'acide chlorhydrique, acide fort ; et le phénol, corps non conducteur à fonction acide, par l'aniline, corps non conducteur à fonction alcaline.

J'ai remarqué, plus haut, que la potasse, base forte, donnait, avec les trois corps à fonction acide de moins en moins accentuée (acide chlorhydrique, acide acétique, phénol), des sels stables.

C'est ici le lieu de remarquer de même que l'acide chlorhydrique, acide fort, donne, avec les trois corps à fonction alcaline de moins en moins accentuée (potasse, ammoniacque, aniline), des sels stables.

II. — *Neutralisation de l'aniline par l'acide acétique.*

De même que la neutralisation de l'aniline par l'acide chlorhydrique reproduit, avec interversions des rôles de

l'acide et de la base, celle du phénol par la potasse, de même la neutralisation de l'aniline par l'acide acétique reproduit celle du phénol par l'ammoniaque.

L'acétate d'aniline présente, vis-à-vis du chlorhydrate d'aniline, les mêmes différences que le phénate d'ammoniaque vis-à-vis du phénate de potasse.

Les valeurs numériques des conductibilités de ces quatre combinaisons salines, prises deux à deux, sont même assez voisines. Tandis que la conductibilité du chlorhydrate d'aniline est de l'ordre de celle des sels neutres ordinaires, la conductibilité de l'acétate d'aniline est environ trois fois plus faible que la précédente.

Acétate d'aniline.

ν .	c .	μ .
12	2,018	24,22
60	0,443	26,58
200	0,142	28,40
1000	0,0340	34,00

Ainsi, tandis que le chlorhydrate est un sel assez stable, l'acétate d'aniline est fortement dissocié par l'action de l'eau. L'étude des mélanges conduit à la même conclusion :

Aniline.	Acide acétique.	Observé.	Calculé.
1,0	0,0	0,004	»
0,9	0,1	0,057	0,032
0,8	0,2	0,090	0,060
0,7	0,3	0,119	0,087
0,6	0,4	0,135	0,115
0,5	0,5	0,142	»
0,4	0,6	0,138	0,123
0,3	0,7	0,123	0,106
0,2	0,8	0,105	0,091
0,0	1,0	0,117	»

Ces nombres rappellent ceux qui ont été donnés plus

haut pour les mélanges d'ammoniaque et de phénol. Les valeurs numériques, répondant aux mélanges d'aniline avec excès d'acide acétique, sont peu différentes des valeurs répondant aux mélanges de phénol avec excès d'ammoniaque. Pas plus que dans ce cas, il n'y a de changement brusque dans la courbe correspondant à la neutralisation : l'acétate d'aniline est un corps dissocié, qui se complète en partie, bien que dans une faible mesure, par l'addition d'un excès de l'un de ses composants. Je rappellerai que les expériences thermiques conduisent aux mêmes conclusions ⁽¹⁾.

III. — Neutralisation de l'aniline par le phénol.

L'aniline et le phénol en dissolution aqueuse conduisent à peine l'électricité. Leur mélange ne conduit pas mieux. On en conclut qu'il n'y a pas combinaison entre ces deux corps dissous ; ou, tout au moins, que, si une telle combinaison existe, elle est presque totalement dissociée à la dilution étudiée.

Nous sommes arrivé aux termes extrêmes des deux séries étudiées. Nous avons passé en revue les conductibilités des combinaisons salines formées par l'acide chlorhydrique, l'acide acétique et le phénol avec la potasse, l'ammoniaque et l'aniline, et trouvé une décroissance régulière dans ces deux séries.

Nous avons signalé le parallélisme remarquable qui existe entre ces deux séries : l'acide chlorhydrique correspond à la potasse, l'acide acétique à l'ammoniaque et le phénol à l'aniline ; et l'histoire des combinaisons de deux quelconques de ces électrolytes est reproduite avec intervention des rôles par les deux électrolytes correspondants.

(¹) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXI ; 1890.

CHAPITRE IV.

NEUTRALISATION DES ACIDES-PHÉNOLS.

I. — *Neutralisation des acides oxybenzoïques par l'ammoniaque.*

J'ai examiné, dans les pages précédentes, la neutralisation soit des acides proprement dits, soit du phénol au moyen des bases fortes ou faibles. J'ai montré que, tandis que, avec la potasse, ces divers corps formaient des sels stables, il n'en était plus de même avec l'ammoniaque : les acides seuls donnant dans ce cas des sels stables, tandis que le phénol donne un composé en partie dissocié.

Dès lors, il était intéressant de voir comment se comportent, en présence des bases, des corps réunissant à la fois la fonction acide et la fonction phénol. J'ai opéré sur les trois acides oxybenzoïques qui offrent un cas d'isomérisie curieux. Je rappellerai que j'ai étudié, dans un travail précédent, la neutralisation de ces corps par la potasse, et que j'ai reconnu que la fonction phénol joue dans l'acide orthoxybenzoïque (salicylique) un rôle très effacé; tandis qu'elle subsiste dans l'acide méta et dans l'acide para, même pour les liqueurs très étendues, à côté de la fonction acide, avec un rôle analogue à celle-ci.

J'ai mesuré de nouveau les conductibilités des sels de potasse, la température étant de 14°.

Salicylate neutre de potasse (ortho).

v.	c.	μ.
200.....	0,366	73,2
1000.....	0,078	78,0

Métaxybenzoate neutre de potasse.

v.	c.	μ.
200.....	0,358	71,6
1000.....	0,0761	76,4

Paraoxybenzoate neutre de potasse.

v.	c.	μ.
200.....	0,351	70,2
1000.....	0,0753	75,3

Ces déterminations faites à une température un peu inférieure (14° au lieu de 17°), et avec des produits différents de ceux qui m'avaient servi dans mes premières expériences, donnent des valeurs sensiblement identiques. On remarque que, contrairement à ce qui arrive d'ordinaire pour les sels neutres des acides isomères, les conductibilités ne sont pas exactement les mêmes pour les trois ordres de sels. L'écart est assez notable puisqu'il atteint 4 pour 100 entre l'orthoxybenzoate et le paraoxybenzoate.

On retrouve un écart analogue avec les divers oxybenzoates d'ammoniaque.

Salicylate neutre d'ammoniaque.

v.	c.	μ.
200.....	0,359	71,8
1000.....	0,0767	76,7

Métoxybenzoate d'ammoniaque.

v.	c.	μ.
200.....	0,348	69,60
1000.....	0,0746	74,60

Paraoxybenzoate d'ammoniaque.

v.	c.	μ.
200.....	0,344	68,8
1000.....	0,0736	73,6

Les sels ammoniacaux conduisent un peu moins bien que les sels correspondants de potasse : l'écart est de $\frac{4}{50}$ environ. La variation de conductibilité en passant de

$\nu = 200$ à $\nu = 1000$ est sensiblement la même pour tous : elle est d'environ 5 unités.

J'ai fait également des mélanges dans les proportions répondant aux oxybenzoates basiques et examiné comment leurs conductibilités variaient avec la dilution.

Salicylate basique d'ammoniaque.

ν .	c .	μ .
300.....	0,2680	80,40
1000.....	0,0962	96,20
2000.....	0,0536	107,20

Métaoxybenzoate basique d'ammoniaque.

ν .	c .	μ .
300.....	0,3005	90,15
1000.....	0,0982	98,20
2000.....	0,0540	108,00

Paraoxybenzoate basique d'ammoniaque.

ν .	c .	μ .
300....	0,365	109,5
1000.....	0,116	116,0
2000.....	0,063	126,0

L'accroissement de conductibilité des oxybenzoates basiques méta et para en passant de $\nu = 300$ à $\nu = 2000$ est sensiblement le même : il est de 17 unités environ. Il est un peu plus grand pour l'orthoxybenzoate basique et atteint 27 unités. Cette différence, d'ailleurs faible, paraît tenir à l'état des composés : l'orthoxybenzoate basique n'existe pas en dissolution étendue ; les conductibilités mesurées sont celles de simples mélanges de sel neutre et d'alcali. Les méta et paraoxybenzoates basiques, au contraire, existent dans les liqueurs, mais à l'état de décomposition partielle.

Je rappellerai que les conductibilités correspondantes

des oxybenzoates basiques de potasse sont, à la dilution de $\frac{1}{300}$:

Salicylate.....	$c = 0,791$	$\mu = 238,2$
Métaoxybenzoate....	$c = 0,566$	$\mu = 169,8$
Paraoxybenzoate....	$c = 0,542$	$\mu = 162,6$

Elles sont très différentes de celles des oxybenzoates basiques d'ammoniaque. Cette différence était à prévoir, étant donnée la dissemblance des conductibilités du phénate de potasse et du phénate d'ammoniaque. Elle montre d'une manière fort claire que, dans les cas des acides phénols, ce sont les sels formés par le mélange d'acide et de base à molécules égales qui jouent le rôle de sels neutres (bien qu'ils ne soient pas neutres aux réactifs colorés), tandis qu'on ne saurait assimiler à des sels neutres les sels formés par le mélange d'une molécule d'acide phénol avec deux molécules de base; comme cela aurait lieu au contraire si l'on avait affaire à de véritables acides bibasiques.

La marche progressive de la neutralisation conduit aux mêmes conclusions. Voici les nombres observés :

Ammoniaque.	Acide salicylique.	Observé.	Calculé.	Δ .
1,0	0,0	0,081	»	»
0,9	0,1	0,132	0,106	0,026
0,8	0,2	0,187	0,160	0,027
0,7	0,3	0,238	0,222	0,016
0,667	0,333	0,268	0,245	0,023
0,6	0,4	0,312	0,291	0,021
0,5	0,5	0,359	sel neutre	»
0,4	0,6	0,392	0,392	0,000
0,3	0,7	0,450	0,453	—0,003
0,2	0,8	0,531	0,540	—0,009
0,0	1,0	0,756	»	»

Acide		Observé.	Calculé.	Δ .
Ammoniaque.	métoxybenzoïque.			
0,9	0,1	0,151	0,105	0,046
0,8	0,2	0,226	0,156	0,070
0,7	0,3	0,283	0,216	0,067
0,667	0,333	0,301	0,238	0,063
0,6	0,4	0,330	0,283	0,047
0,5	0,5	0,348	»	»
0,4	0,6	0,294	0,295	—0,001
0,3	0,7	0,244	0,247	—0,003
0,0	1,0	0,253	»	»

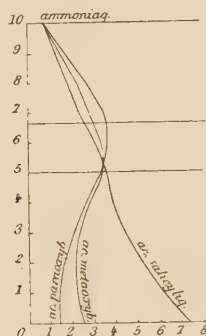
Acide		Observé.	Calculé.	Δ .
Ammoniaque.	paraoxybenzoïque.			
0,9	0,1	»	0,104	»
0,8	0,2	0,276	0,154	0,122
0,7	0,3	0,352	0,213	0,139
0,667	0,333	0,365	0,235	0,130
0,6	0,4	0,372	0,279	0,093
0,5	0,5	0,344	»	»
0,4	0,6	0,281	0,281	0,000
0,333	0,667	0,239	0,240	0,001
0,3	0,7	0,220	0,220	0,000
0,0	1,0	0,143	»	»

Dans les trois cas, les conductibilités des liqueurs acides se calculent en regardant celles-ci comme de simples mélanges de sel neutre et d'acide. L'excès d'acide n'a donc pas d'influence; sauf pourtant pour le cas de l'acide salicylique, où il semble avoir une légère action.

Mais les trois acides se comportent tout différemment dès que la neutralisation est dépassée. Les conductibilités calculées sont alors inférieures aux conductibilités observées. L'écart en ce qui concerne l'acide salicylique n'est guère plus grand que celui qu'on observe avec un acide monobasique à fonction simple, tel que l'acide acétique. L'excès d'alcali n'a donc pas d'action sur le sel neutre: il ne se forme pas de salicylate basique, c'est-à-dire que la fonc-

tion phénol de l'acide salicylique ne se manifeste pas en liqueur étendue.

Fig. 9.



Au contraire, pour l'acide métaoxybenzoïque, l'écart est triple du précédent : il y a formation d'un sel basique partiellement dissocié.

Pour l'acide paraoxybenzoïque, l'écart est environ quintuple ; la fonction phénol se manifeste d'une manière encore plus énergique.

Les portions des courbes de neutralisation situées au-dessus de $y = 0,5$ offrent donc des aspects différents suivant les trois acides (fig. 9). La courbe de l'acide salicylique reproduit l'aspect de celle de l'acide acétique. Elle se trouve d'abord à droite, puis à gauche de la droite qui joint les conductibilités du sel neutre et de l'ammoniaque, sans d'ailleurs s'en écarter beaucoup.

La courbe de l'acide méta se trouve tout entière à droite de cette droite et tourne vers Oy une concavité bien accusée ; et la courbe de l'acide para offre un aspect analogue, mais encore plus prononcé.

CONCLUSIONS.

J'ai étudié par la méthode des conductibilités électriques le problème de la neutralisation chimique des acides et des bases.

J'ai pris deux séries : l'une à propriétés acides décroissantes, formée par un acide fort, bon conducteur, l'acide chlorhydrique ; un acide faible, mauvais conducteur, l'acide acétique, et un corps à fonction alcoolique, analogue à la fonction acide, mais plus faible, ne conduisant pas l'électricité, le phénol ; l'autre à propriétés basiques décroissantes formée par une base forte, bonne conductrice, la potasse ; une base faible, mauvaise conductrice, l'ammoniaque, et une base encore plus faible, non conductrice, l'aniline.

J'ai passé en revue les combinaisons salines formées par chacun des corps de la première série avec chacun de ceux de la seconde et signalé le parallélisme remarquable qui existe, au point de vue chimique, comme au point de vue électrique, entre ces deux séries : l'acide chlorhydrique correspondant à la potasse, l'acide acétique à l'ammoniaque, le phénol à l'aniline, et l'histoire des combinaisons de deux quelconques de ces électrolytes étant reproduite avec interversion des rôles par les électrolytes correspondants.

J'ai montré que la marche progressive de la neutralisation pouvait être traduite par une représentation graphique simple, et que l'on obtenait ainsi des courbes d'aspect bien tranché suivant les cas : neutralisation d'une base forte par un acide fort, d'une base forte par un acide faible, d'une base faible par un acide fort, d'une base faible par un acide faible, etc.

En général, l'allure de ces courbes change complètement au moment de la neutralisation et elles se composent de deux parties bien distinctes, l'une relative aux liqueurs avec excès d'acide, l'autre à celles avec excès d'alcali.

Dans le cas de la neutralisation de la potasse par l'acide

chlorhydrique (base forte et acide fort), le phénomène est représenté par deux droites, qui se coupent sous un angle très aigu.

Dans la neutralisation de la potasse par l'acide acétique (base forte et acide faible), la partie relative aux liqueurs acides est une courbe légèrement convexe vers $O\gamma$, la partie relative aux liqueurs alcalines une droite.

Dans la neutralisation de l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique (base faible et acide fort), c'est au contraire la partie relative aux liqueurs acides qui est une droite et la partie relative aux liqueurs alcalines qui est une courbe légèrement convexe vers $O\gamma$.

Dans la neutralisation de l'ammoniaque par l'acide acétique (base faible et acide faible), on a deux courbes convexes vers $O\gamma$.

Dans la neutralisation de la potasse par le phénol ou de l'aniline par l'acide chlorhydrique, le phénomène est représenté par un système de deux droites dont les directions font un angle très obtus, mais qui se raccordent par une portion légèrement courbe.

Mais, dans la neutralisation de l'ammoniaque par le phénol, ou de l'aniline par l'acide acétique, on n'observe plus de changement brusque au moment de la neutralisation; les deux portions relatives, l'une aux liqueurs acides, l'autre aux liqueurs alcalines, sont dans le prolongement l'une de l'autre et le phénomène est représenté par une courbe qui tourne sa concavité vers l'axe $O\gamma$. Il n'y a plus en effet ici une combinaison intégrale ou presque intégrale pour le mélange à équivalents égaux; mais une combinaison très fortement dissociée, qui tend à se compléter peu à peu par l'addition d'excès croissants d'alcali ou d'acide.

On aboutit ainsi aux conclusions suivantes :

La potasse, base forte, donne avec l'acide chlorhydrique, l'acide acétique et le phénol, des combinaisons ayant des conductibilités voisines les unes des autres, se comportant

comme de véritables sels, stables en dissolution et non décomposés par l'eau.

L'ammoniaque donne avec l'acide chlorhydrique et l'acide acétique des combinaisons stables; mais elle ne donne plus avec le phénol qu'une combinaison instable, moins bonne conductrice que les sels neutres et en grande partie décomposée par l'eau.

L'aniline enfin donne, avec l'acide chlorhydrique, une combinaison stable, bonne conductrice; avec l'acide acétique une combinaison instable médiocrement conductrice; avec le phénol elle ne donne plus qu'un mélange non conducteur sans trace de combinaison dans les liqueurs étendues.

Après avoir examiné comment se comportaient, en présence des bases, soit les acides proprement dits, soit le phénol, j'ai étudié la neutralisation de corps réunissant la fonction acide et la fonction phénol, les acides oxybenzoïques isomères; le phénomène résultant, tout en manifestant d'une manière générale l'existence des deux groupements fonctionnels, acide et phénol, prouve que ces groupements s'influencent réciproquement d'une manière plus ou moins accusée dans les trois isomères, suivant leur position dans la molécule.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

Vu, bon à imprimer :

LE PRÉSIDENT DE LA THESE.
LE ROUX.

Vu : LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,
G. PLANCHON.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

17488

Quai des Grands-Augustins, 55.
